## INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

**PARIS** 

11 Nº de publication :

4

*2 804 017* 

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

21 Nº d'enregistrement national :

00 01004

51) Int Cl7: A 61 K 7/02, A 61 K 7/027, 7/32

(12)

### DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

**A1** 

- 22 Date de dépôt : 25.01.00.
- (30) Priorité :

(71) Demandeur(s): L'OREAL Société anonyme — FR.

- Date de mise à la disposition du public de la demande : 27.07.01 Bulletin 01/30.
- (56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule
- Références à d'autres documents nationaux apparentés :
- Inventeur(s): FERRARI VERONIQUE et JACQUES VERONIQUE.
- 73 Titulaire(s):
- (74) Mandataire(s): L OREAL.

64 COMPOSITION LONGUE TENUE STRUCTUREE PAR UN POLYMERE ET UN CORPS GRAS PATEUX.

L'invention se rapporte à une composition physiologiquement acceptable, notamment cosmétique, contenant une phase grasse liquide, structurée par au moins un corps gras pâteux et au moins un polymère de masse moléculaire moyenne en poids allant de 1 000 à 30 000 et mieux de 1 000 à 10 000, comportant un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome et des chaînes grasses pendantes et/ ou terminales ayant de 12 à 120 atomes de carbone, ilées à ces motifs, ces chaînes grasses représentant de 40 à 98 % du nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses, la matière colorante, la phase grasse liquide, le corps gras pâteux et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable. Ce polymère et ce corps gras pâteux permettent l'obtention d'un stick de rouge à lèvres de dureté allant de 20 à 600 N, même en l'absence de cires, et de bonne tenue dans le temps.





La présente invention se rapporte à une composition de soin et/ou de traitement et/ou de maquillage de la peau, y compris du cuir chevelu, et/ou des lèvres des êtres humains, contenant une phase grasse liquide, gélifiée par un polymère particulier et un corps gras pâteux, se présentant notamment sous forme d'un stick de maquillage comme les rouges à lèvres, dont l'application conduit à un dépôt brillant, non-migrant et de longue tenue.

Dans les produits cosmétiques ou dermatologiques, il est courant de trouver une phase grasse liquide structurée, à savoir gélifiée et/ou rigidifiée; ceci est notamment le cas dans les compositions solides comme les déodorants, les baumes et les rouges à lèvres, les produits anti-cerne et les fonds de teint coulés. Cette structuration est obtenue à l'aide de cires ou de charges. Malheureusement, ces cires et charges ont tendance à matifier la composition, ce qui n'est pas toujours souhaitable en particulier pour un rouge à lèvres; en effet, les femmes sont toujours à la recherche d'un rouge à lèvres sous forme d'un bâton déposant un film de plus en plus brillant.

10

15

20

25

30

35

40

50

Par « phase grasse liquide », au sens de l'invention, on entend une phase grasse liquide à température ambiante (25°C), composée d'un ou plusieurs corps gras liquides à température ambiante, appelés aussi huiles, généralement compatibles entre eux.

La structuration de la phase grasse liquide permet en particulier de limiter son exsudation à température ambiante des compositions solides notamment dans des régions chaudes et humides et, en plus, de limiter, après dépôt sur la peau ou les lèvres, la migration de cette phase dans les rides et ridules, ce qui est particulièrement recherché pour un rouge à lèvres ou un fard à paupières. En effet, une migration importante de la phase grasse liquide, en particulier lorsqu'elle est chargée de matières colorantes, conduit à un effet inesthétique autour des lèvres et des yeux, accentuant particulièrement les rides et les ridules. Cette migration est souvent citée par les femmes comme un défaut majeur des rouges à lèvres et fards classiques.

La brillance est liée pour l'essentiel à la nature de la phase grasse liquide. Ainsi, il est possible de diminuer le taux de cires et de charges de la composition pour augmenter la brillance d'un rouge à lèvres mais alors, la migration de la phase grasse liquide augmente. Autrement dit, les taux de cires et de charges nécessaires à la réalisation d'un stick de dureté convenable sont un frein à la brillance du dépôt.

Le demandeur a trouvé que la perte de brillance d'un stick contenant des cires était liée à la structure cristalline anisotrope de ces composés. Il a donc envisagé la fabrication d'un stick, en réduisant le taux de ciré et/ou de charges.

Par ailleurs, il est souhaitable que la composition présente une longue tenue dans le temps, notamment en ce qui concerne la couleur. En effet, une composition qui ne tient pas dans le temps oblige l'utilisateur à se maquiller très souvent. Or à ce jour, les utilisateurs souhaitent embellir leur visage et leur corps en y passant le moins de temps possible. Enfin, une composition de soin ou de maquillage doit être confortable à porter, à savoir non desséchante et ne tiraillant pas.

L'invention a justement pour objet une composition de soin et/ou de maquillage et/ou de traitement de la peau et/ou des lèvres du visage permettant de remédier à ces inconvénients.

De façon surprenante, le demandeur a trouvé que l'utilisation de polymères particuliers et de corps gras pâteux permettait de structurer, même en l'absence de cire, les phases grasses liquides sous forme de stick dont l'application sur les lèvres conduisait à un film

brillant, non migrant, confortable, de longue tenue et n'exsudant pas à température ambiante.

L'invention s'applique non seulement aux produits de maquillage des lèvres mais aussi aux produits de soin et/ou de traitement de la peau, y compris du cuir chevelu, et des lèvres, comme les produits notamment en stick de protection solaire de la peau du visage, aux produits de maquillage de la peau, aussi bien du visage que du corps humain, comme les fonds de teints notamment coulés en stick ou en coupelle, les produits anti-cerne, les fards à paupières et les produits de tatouage éphémère, aux produits d'hygiène corporelle comme les déodorants notamment en stick, les shampooings et après-shampooings et aux produits de maquillage des yeux comme les eye-liners en particulier sous forme de crayon et les mascaras plus spécialement sous forme de pains et aussi les produits de soin du visage et du corps.

De façon plus précise, l'invention a pour objet une composition structurée contenant une phase grasse liquide, structurée par au moins un corps gras pâteux et au moins un polymère de masse moléculaire moyenne en poids allant de 1 000 à 30 000 et mieux de 1 000 à 10 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et b) des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées ayant de 12 à 120 atomes de carbone, liées à ces motifs, ces chaînes grasses représentant de 40 à 98 % du nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses, la phase grasse liquide, le corps gras pâteux et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable.

La composition de l'invention peut se présenter sous forme de pâte, de solide, de crème plus ou moins visqueuse. Elle peut être une émulsion huile-dans-eau ou eau-dans-huile, un gel anhydre rigide ou souple. En particulier, elle se présente sous forme coulée en stick ou en coupelle et plus spécialement sous forme d'un gel rigide anhydre notamment de stick anhydre.

30

35

La gélification de l'huile est modulable selon la nature du polymère à hétéroatome utilisé, et peut être telle que l'on obtienne une structure rigide sous forme d'un bâton ou d'un stick. Ces bâtons lorsqu'ils sont colorés permettent, après application, d'obtenir un dépôt brillant, homogène en couleur, ne migrant pas dans les rides et ridules de la peau, entourant en particulier les lèvres, mais aussi les yeux, et de longue tenue.

De façon avantageuse, le polymère de la composition de l'invention comprend une masse moléculaire moyenne en poids allant de 2000 à 8000.

Le polymère structurant de la composition de l'invention est un solide non déformable à température ambiante (25°C). Il est capable de structurer la composition sans l'opacifier.

Par "chaînes fonctionnalisées" au sens de l'invention, on entend une chaîne alkyle comportant un ou plusieurs groupes fonctionnels ou réactifs notamment choisis parmi les groupes hydroxyle, éther, oxyalkylène ou polyoxyalkylène, halogène, dont les groupes fluorés ou perfluorés, ester, siloxane, polysiloxane. En outre, les atomes d'hydrogène d'une ou plusieurs chaînes grasses peuvent être substitués au moins partiellement par des atomes de fluor.

Par "polymère", on entend au sens de l'invention un composé ayant au moins 2 motifs de répétition.

Par "motifs de répétition" hydrocarbonés, on entend au sens de l'invention un motif ou chaînon comportant de 2 à 80 atomes de carbone, et de préférence de 2 à 60 atomes

de carbone, portant des atomes d'hydrogène et éventuellement des atomes d'oxygène, qui peut être linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé. Les motifs ou chaînons comprennent, en outre, chacun un ou plusieurs hétéroatomes non pendants et se trouvant dans le squelette carboné.

5

10

15

30

35

40

45

50

En outre, le polymère de la composition de l'invention comprend avantageusement de 40 à 98 % de chaînes grasses par rapport au nombre total des chaînons à hétéroatome et des chaînes grasses et mieux de 50 à 95 %. La nature et la proportion des chaînons à hétéroatome est fonction de la nature de la phase grasse liquide et est en particulier similaire à la nature de la phase grasse. Ainsi, plus les chaînons à hétéroatome sont polaires et en proportion élevée dans le polymère, ce qui correspond à la présence de plusieurs hétéroatomes, plus le polymère a de l'affinité avec les huiles polaires. En revanche, plus les chaînons à hétéroatome sont peu polaires voire apolaires ou en proportion faible, plus le polymère a de l'affinité avec les huiles apolaires.

Les chaînons ou motifs à hétéroatome comprennent chacun de un à plusieurs hétéroatomes choisis parmi les atomes d'azote, de soufre, de phosphore et leurs associations, associés éventuellement à un ou plusieurs atome d'oxygène.

Les chaînons ou motifs à hétéroatome sont en particulier des chaînons comportant des chaînons hydrocarbonés et des chaînons siliconés formant un squelette organopolysiloxane, des chaînons amide formant un squelette du type polyamide, des chaînons "isocianates" ou plus exactement carbamate et/ou urée formant un squelette polyuréthane, polyurée et/ou polyurée-uréthane. De préférence, ces chaînons sont des chaînons amide. Avantageusement, les chaînes pendantes sont liées directement à l'un au moins des hétéroatomes du squelette polymérique, et en particulier à l'un au moins des atomes d'azote des motifs amide.

Entre les motifs hydrocarbonés, le polymère peut comprendre des motifs oxyalkylénés.

Comme polymères structurant préférés utilisables dans l'invention, on peut citer les polyamides ramifiés par des chaînes grasses pendantes et/ou terminales ayant de 12 à 120 atomes de carbone et notamment de 12 à 68 atomes de carbone, les chaînes grasses et/ou terminales étant liées au squelette polyamide par des fonctions ester. Ces polymères sont plus spécialement ceux décrits dans le document US-A-5783657 de la société Union Camp. Chacun de ces polymères satisfont notamment à la formule (I) suivante :

dans laquelle n désigne un nombre entier de motifs amide tel que le nombre de groupes ester représente de 10 % à 50 % du nombre total des groupes ester et amide ; R¹ est à chaque occurrence indépendamment un groupe alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone ; R² représente à chaque occurrence indépendamment un groupe hydrocarboné en C₄ à C₄₂ à condition que 50 % des groupes R² représentent un groupe hydrocarboné en C₃₀ à C₄₂ ; R³ représente à chaque occurrence indépendamment un groupe organique pourvu d'au moins 2 atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et optionnellement d'un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote ; et R⁴ représente à chaque occurrence indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₁₀ ou une liaison directe à R³ ou à un autre R⁴ de sorte que l'atome d'azote auquel sont

liés à la fois R³ et R⁴ fasse partie d'une structure hétérocyclique définie par R⁴-N-R³, avec au moins 50 % des R⁴ représentant un atome d'hydrogène.

En particulier, les groupes ester de la formule (I), qui font partie des chaînes grasses terminales ou pendantes au sens de l'invention, représentent de 15 à 40 % du nombre total des groupes ester et amide et mieux de 20 à 35 %. De plus, n représente avantageusement un nombre entier allant de 1 à 5. De préférence, R¹ est un groupe alkyle en C₁2 à C₂2 et de préférence en C₁8 à C₂2. Avantageusement, R² peut être un groupe hydrocarboné (alkyle ou alcényle notamment) en C₁0 à C₄2 ayant une structure d'acide gras polymérisé ou de dimère dont les groupements acide carboxylique ont été enlevés (ces groupements servant à la formation de l'amide). De préférence, 50 % au moins et mieux 75 % des R² sont des groupes ayant de 30 à 42 atomes de carbone. Les autres R² sont des groupes hydrogénés en C₄ à C₁9 et même en C₄ à C₁2. De préférence, R³ représente un groupe hydrocarboné en C₂ à C₃6 ou un groupe polyoxyalkyléné et R⁴ représente un atome d'hydrogène. De préférence, R³ représente un groupe hydrocarboné en C₂ à C₁2. Les groupes hydrocarbonés peuvent être des groupes linéaires, cycliques ou ramifiés, saturés ou insaturés. Par ailleurs, les groupes alkyle et alcényle peuvent être des groupes linéaires ou ramifiés.

10

15

35

45

50

Selon l'invention, la structuration de la phase grasse liquide est obtenue à l'aide d'un ou plusieurs polymères de formule (I). En général, les polymères de formule (I) se présentent sous forme de mélanges de polymères, ces mélanges pouvant en outre contenir un produit de synthèse tel que n vaut 0, c'est-à-dire un diester.

A titre d'exemple de polymères structurant utilisables dans la composition selon l'invention, on peut citer les produits commerciaux vendu par la société Bush Boake Allen sous les noms Uniclear 80 et Uniclear 100. Ils sont vendus respectivement sous forme de gel à 80 % (en matière active) dans une huile minérale et à 100 % (en matière active). Ils ont un point de ramollissement de 88 à 94°C. Ces produits commerciaux sont un mélange de copolymère d'un diacide en C<sub>36</sub> condensé sur l'éthylène diamine, de masse moléculaire moyenne d'environ 6000. Les terminaisons d'acide restantes\_sont, en outre, estérifiées par l'alcool cétylstéarylique.

Les polymères structurant de la composition ont avantageusement une température de ramollissement supérieure à 70°C et pouvant aller jusqu'à 190°C. De préférence, ils présentent une température de ramollissement allant de 80 à 130°C.

Avantageusement, le polymère est associé à au moins un composé amphiphile liquide à température ambiante, de valeur de balance hydrophile/lipophile (HLB) inférieure à 12 et mieux inférieure à 8 et encore mieux allant de 1 à 7 et de préférence de 1 à 5 et mieux de 3 à 5. Selon l'invention, on peut utiliser un ou plusieurs composés amphiphiles. Ces composés amphiphiles ont pour but de renforcer les propriétés structurantes du polymère à hétéroatome, de faciliter la mise en œuvre du polymère et d'améliorer la capacité à déposer notamment lorsque la composition est sous forme de stick.

Le ou les composés amphiphiles utilisables dans la composition de l'invention comprennent une partie lipophile liée à une partie polaire, la partie lipophile comportant une chaîne carbonée ayant au moins 8 atomes de carbone notamment, de 18 à 32 atomes de carbone et mieux de 18 à 28 atomes de carbone. De préférence, la partie polaire de ce ou ces composés amphiphiles est le reste d'un composé choisi parmi les alcools et les polyols ayant de 1 à 12 groupements hydroxyle, les polyoxyalkylènes comportant au moins 2 motifs oxyalkylénés et ayant de 0 à 20 motifs oxypropylénés et/ou de 0 à 20 motifs oxyéthylénés. En particulier, le composé amphiphile est un ester choisi parmi les hydroxystéarates, les oléates, les isostéarates du glycérol, du sorbitan

ou du méthylglucose, ou encore les alcools gras ramifiés en  $C_{12}$  à  $C_{26}$  comme l'octyldodécanol et leurs mélanges. Parmi les esters, on préfère les monoesters et les mélanges de mono- et de di-esters.

Le taux de composé amphiphile et celui du polymère à hétéroatome sont choisis selon la viscosité ou dureté de gel désirée et en fonction de l'application particulière envisagée. Les quantités respectives de polymère et de composé amphiphile doivent être telles qu'elles permettent l'obtention d'un stick délitable présentant notamment une dureté allant de 20 à 600 N et mieux de 150 à 450 N. Cette dureté peut être mesurée selon une méthode de pénétration d'une sonde dans ladite composition et en particulier à l'aide d'un analyseur de texture (par exempleTA-XT2 de chez Rhéo) équipé d'un cylindre en ébonite de 5 mm de haut et 8 mm de diamètre. La mesure de dureté est effectuée à 20°C au centre de 5 échantillons de la dite composition. Le cylindre est introduit dans chaque échantillon de composition à une pré-vitesse de 2mm/s puis à une vitesse de 0,5 mm/s et enfin à une post-vitesse de 2mm/s, le déplacement total étant de 1mm. La valeur relevée de la dureté est celle du pic maximum.

La dureté peut aussi être mesurée par la méthode dite du fil à couper le beurre, qui consiste à couper un bâton de rouge à lèvres de 8,1 mm et à mesurer la dureté à 20°C, au moyen d'un dynamomètre DFGHS 2 de la société Indelco-Chatillon se déplaçant à une vitesse de 100mm/minute. Elle est exprimée comme la force de cisaillement (exprimée en gramme) nécessaire pour couper un stick dans ces conditions. Selon cette méthode la dureté d'une composition en stick selon l'invention va de 30 à 50 g. Cette dureté est très différente de celles des compositions en stick de l'art antérieur contenant des cires, qui va de 60 à 120 g.

La dureté de la composition selon l'invention est telle que la composition est autoportée et peut se déliter aisément pour former un dépôt satisfaisant sur la peau et les lèvres. En outre, avec cette dureté, la composition de l'invention résiste bien aux chocs.

Selon l'invention, la composition sous forme de stick a le comportement d'un solide élastique déformable et souple, conférant à l'application une douceur élastique remarquable. Les compositions en stick de l'art antérieur n'ont pas cette propriété d'élasticité et de souplesse.

En pratique, la quantité de polymère représente de 0,5 à 80 % du poids total de la composition et mieux de 5 à 40 %. La quantité de composé amphiphile représente en pratique de 0,1 % à 35 % du poids total de la composition et mieux de 2 % à 15 %, s'il est présent.

Avantageusement, la phase grasse liquide de la composition contient une ou plusieurs huile(s) liquide(s) ayant un groupement similaire à celui des chaînons à hétéroatome. En particulier, la phase grasse liquide structurée par un squelette de type polyamide contient une huile ou un mélange d'huiles liquides apolaires notamment hydrocarbonées.

Pour une phase grasse liquide structurée par un polymère à squelette partiellement siliconé, cette phase grasse contient, de préférence une huile ou un mélange d'huiles liquides siliconées.

Pour une phase grasse liquide structurée par un polymère apolaire du type hydrocarboné, cette phase grasse contient avantageusement une huile ou un mélange d'huiles apolaires liquides, notamment hydrocarbonées.

En particulier, les huiles polaires de l'invention sont :

30

20

25

40

35

45

- les huiles végétales hydrocarbonées à forte teneur en triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de maïs, de tournesol; de karité, de ricin, d'amandes douces, de macadamia, d'abricot, de soja, de colza, de coton, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, d'avocat, de noisette, de pépins de raisin ou de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, d'olive, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel ;
  - les huiles de synthèse de formule  $R_{\rm 5}COOR_{\rm 6}$  dans laquelle  $R_{\rm 5}$  représente le reste d'un acide gras supérieur linéaire ou ramifié comportant de 7 à 30 atomes de carbone et  $R_{\rm 6}$  représente une chaîne hydrocarbonée ramifiée contenant de 3 à 30 atomes de carbone comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), l'isononanoate d'isononyle, le benzoate d'alcool en  $C_{12}$  à  $C_{15}$  ;
  - les esters et les éthers de synthèse comme le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éhtyl-2-hexyle, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle ; et les esters du pentaérythritol ;
  - les alcools gras en C<sub>8</sub> à C<sub>26</sub> comme l'alcool oléique ;
  - leurs mélanges.

10

15

20

40

45

50

Les huiles apolaires selon l'invention sont avantageusement les huiles siliconées telles que les polydiméthylsiloxanes (PDMS), liquides à température ambiante ; les 25 polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone ; les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxy diphénylsiloxanes, des diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates, leurs mélanges ; les hydrocarbures ou fluorocarbures linéaires ou ramifiés d'origine synthétique ou minérale comme les huiles de paraffine et ses dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam, le squalane et leurs mélanges. De préférence, les huiles structurées, et plus spécialement celles structurées par les polyamides et en particulier ceux de formules (I) ou les polyuréthanes, sont des huiles apolaires et plus spécialement une huile ou un mélange d'huiles, du type hydrocarbonées d'origine minérale ou synthétique, choisies parmi les hydrocarbures et notamment les alcanes comme l'huile de parléam, le squalane et leurs mélanges. Avantageusement, ces huiles sont associées à une ou plusieurs huiles de silicones phénylées.

La phase grasse liquide représente, en pratique, de 5 à 99 % du poids total de la composition, de préférence de 20 à 75 %.

La composition selon l'invention contient, en outre, un corps gras pâteux à savoir un produit visqueux contenant une fraction liquide et une fraction solide. Par « corps gras pâteux » au sens de l'invention, on entend des corps gras ayant un point de fusion allant de 20 à 55 °C, de préférence 25 à 45°C, et/ou une viscosité à 40 °C allant de 0,1 à 40 Pa.s (1 à 400 poises), de préférence 0,5 à 25 Pa.s, mesurée au Contraves TV ou Rhéomat 80, équipé d'un mobile tournant à 60 Hz. L'homme du métier peut choisir le mobile permettant de mesurer la viscosité, parmi les mobiles MS-r3 et MS-r4, sur la base de ses connaissances générales, de manière à pouvoir réaliser la mesure du composé pâteux testé.

Selon l'invention, on utilise un ou plusieurs corps gras pâteux. De préférence, ces corps gras sont des composés hydrocarbonés, éventuellement de type polymérique ; ils peuvent également être choisis parmi les composés siliconés et/ou fluorés ; il peut aussi se présenter sous forme d'un mélange de composés hydrocarbonés et/ou siliconés et/ou fluorés. Dans le cas d'un mélange de différents corps gras pâteux, on utilise de préférence les composés pâteux hydrocarbonés en proportion majoritaire.

Parmi les composés pâteux susceptibles d'être utilisés dans la composition selon l'invention, on peut citer les lanolines et les dérivés de lanoline comme les lanolines acétylées ou les lanolines oxypropylènées, ayant une viscosité de 18 à 21 Pa.s, de préférence 19 à 20,5 Pa.s, et/ou un point de fusion de 30 à 55°C et leurs mélanges. On peut également utiliser des esters d'acides ou d'alcools gras, notamment ceux ayant 20 à 65 atomes de carbone (point de fusion de l'ordre de 20 à 35°C et/ou viscosité à 40 °C allant de 0,1 à 40 Pa.s) comme le citrate de tri-isostéaryle ou de cétyle ; le propionate d'arachidyle ; le polylaurate de vinyle ; les esters du cholestérol comme les triglycérides d'origine végétale tels que les huiles végétales hydrogénées, les polyesters visqueux comme l'acide poly(12-hydroxystéarique) et leurs mélanges. Comme triglycérides d'origine végétale, on peut utiliser les dérivés d'huile de ricin hydrogénée, tels que le « THIXINR » de Rheox.

20

25

10

On peut aussi citer les corps gras pâteux siliconés tels que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) ayant des chaînes pendantes du type alkyle ou alcoxy ayant de 8 à 24 atomes de carbone, et un point de fusion de 20-55°C, comme les stearyl dimethicones notamment ceux vendus par la société Dow Corning sous les noms commerciaux de DC2503 et DC25514, et leurs mélanges.

Le ou les corps gras pâteux peuvent être présents à raison de 0,5 à 60% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence à raison de 2-45% en poids et encore plus préférentiellement à ralson de 5-30% en poids, dans la composition.

30

35

On a de plus constaté que la composition selon l'invention permettait l'obtention d'un film de coloration homogène, en présence de matière colorante, dû à un bon mouillage des pigments par les corps gras pâteux. De plus, le film obtenu est facilement applicable et s'étale facilement sur le support. Il présente également une texture légère et est très confortable à porter tout au long de la journée.

La composition de l'invention peut comprendre, en outre, tout additif usuellement utilisé dans le domaine concerné, choisi notamment parmi l'eau éventuellement épaissie ou gélifiée par un épaississant ou un gélifiant de phase aqueuse, les matières colorantes, les antioxydants, les huiles essentielles, les conservateurs, les parfums, les charges, les cires, les neutralisants, les dispersants, les polymères liposolubles, les actifs cosmétiques ou dermatologiques comme par exemple des émollients, les hydratants, des vitamines, des acides gras essentiels, des filtres solaires, et leurs mélanges. Ces additifs peuvent être présents dans la composition à raison de 0 à 30% du poids total de la composition et mieux de 0 à 20%.

45

Avantageusement, la composition contient au moins un actif cosmétique ou dermatologique et/ou au moins une matière colorante.

Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs complémentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

La composition selon l'invention peut se présenter sous la forme d'une composition teintée dermatologique ou de soin des matières kératiniques comme la peau, les lèvres et/ou les phanères, sous forme d'une composition de protection solaire ou d'hygiène corporelle notamment sous forme de produit déodorant ou démaquillant en particulier sous forme de stick. Elle peut notamment être utilisée comme base de soin pour la peau, les phanères ou les lèvres (baumes à lèvres, protégeant les lèvres du froid et/ou du soleil et/ou du vent, crème de soin pour la peau, les ongles ou les cheveux). Elle se présente alors, généralement sous forme non colorée et renferme un ou plusieurs actifs.

La composition de l'invention peut également se présenter sous la forme d'un produit coloré de maquillage de la peau, présentant éventuellement des propriétés de soin ou de traitement, et en particulier un fond de teint, un blush, un fard à joues ou à paupières, un produit anti-cerne, un eye-liner, un produit de maquillage du corps ; de maquillage des lèvres comme un rouge à lèvres, présentant éventuellement des propriétés de soin ou de traitement ; de maquillage des phanères comme les ongles, les cils en particulier sous forme d'un mascara, les sourcils et les cheveux notamment sous forme de crayon.

Bien entendu la composition de l'invention doit être cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable, à savoir contenir un milieu physiologiquement acceptable non toxique et susceptible d'être appliquée sur la peau, les phanères ou les lèvres d'êtres humains. Par cosmétiquement acceptable, on entend au sens de l'invention une composition d'aspect, d'odeur et de toucher agréables.

20

50

Avantageusement, la composition contient une matière colorante qui peut être choisie parmi les colorants lipophiles, les colorants hydrophiles, les pigments et les nacres habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques ou dermatologiques, et leurs mélanges. Cette matière colorante est généralement présente à raison de 0,01 à 50 % du poids total de la composition, de préférence de 5 à 25 %, si elle est présente.

Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le DC Red 17, le DC Green 6, le  $\beta$ -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le DC Yellow 11, le DC Yiolet 2, le DC orange 5, le jaune quinoléine. Ils peuvent représenter de 0 à 20 % du poids de la compositions et mieux de 0,1 à 6 %.

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconlum ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium. Les pigments peuvent représenter de 0 à 50 % et mieux de 2 à 25 % du poids total de la composition.

Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. Ils peuvent représenter de 0 à 20 % du poids total de la composition et mieux de 0,1 à 15 %.

La composition peut éventuellement contenir au moins une cire ou un mélange de cires. Une cire, au sens de la présente invention, est un composé gras lipophile, solide à température ambiante (25°C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant une température de fusion supérieure à 40°C pouvant aller jusqu'à 200° C, et présentant à

l'état solide une organisation cristalline anisotrope. La taille des cristaux est telle que les cristaux diffractent et/ou diffusent la lumière, conférant à la composition un aspect trouble, plus ou moins opaque. En portant la cire à sa température de fusion, il est possible de la rendre miscible aux huiles et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange.

Les cires, au sens de la demande, sont celles généralement utilisées dans les domaines cosmétique et dermatologique; elles sont notamment d'origine naturelle comme la cire d'abeilles éventuellement modifiée, la cire de Carnauba, de Candellila, d'Ouricoury, du Japon, de fibres de liège ou de canne à sucre, les cires de paraffine, de lignite, les cires microcristallines, la cire de Montan, les ozokérites, les huiles hydrogénées comme l'huile de jojoba hydrogénée, mais aussi d'origine synthétique comme les cires de polyéthylène issues de la polymérisation de l'éthylène, les cires obtenues par synthèse de Fischer-Tropsch, les esters d'acides gras et les glycérides concrets à 40°C, les cires de silicone comme les alkyle, alcoxy et/ou esters de poly(di)méthylsiloxane solide à 40°C.

La composition selon l'invention peut être fabriquée par les procédés connus, généralement utilisés dans le domaine cosmétique ou dermatologique. Elle peut être fabriquée par le procédé qui consiste à chauffer le polymère au moins à sa température de ramollissement, à y ajouter le ou les composés amphiphiles, les matières colorantes et les additifs puis à mélanger le tout jusqu'à l'obtention d'une solution claire, transparente. Le mélange homogène obtenu peut alors être coulé dans un moule approprié comme un moule de rouge à lèvres ou directement dans les articles de conditionnement (boîtier ou coupelle notamment).

L'invention a encore pour objet un procédé cosmétique de soin, de maquillage ou de traitement des matières kératiniques des êtres humains et notamment de la peau, des lèvres et des phanères, comprenant l'application sur les matières kératiniques de la composition notamment cosmétique telle que définie ci-dessus.

L'invention a aussi pour objet l'utilisation d'une quantité suffisante d'au moins un corps gras pâteux et d'au moins un polymère de masse moléculaire moyenne en poids allant de 1 000 à 30 000 et mieux de 1 000 à 10 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et b) des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées ayant de 12 à 120 atomes de carbone, liées à ces motifs, ces chaînes grasses représentant de 40 à 98 % du nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses, dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable, contenant une phase grasse liquide, pour conférer à ladite composition des propriétés de longue tenue.

L'invention a encore pour objet l'utilisation d'une phase grasse liquide, structurée essentiellement par une quantité suffisante d'au moins un corps gras pâteux et d'au moins un polymère de masse moléculaire moyenne en poids allant de 1 000 à 30 000 et mieux de 1 000 à 10 000, a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et b) des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées ayant de 12 à 120 atomes de carbone, liées à ces motifs, ces chaînes grasses représentant de 40 à 98 % du nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses, dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable brillante et/ou non migrante et/ou de longue tenue.

L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants. Les pourcentages sont donnés en poids.

	Exemple 1 : Rouge à lèvres	•
_	- Uniclear 80	18,00 %
5	- Huile de parléam	26,07 %
	•	9,00 %
	<ul><li>Octyldodécanol</li><li>Acide poly(12-hydroxystéarique)</li></ul>	2,00 %
	- Pigments	8.66 %
10	- Lanoline (pâteux)	5,00 %
	- Cires	3,00.%
	- Charges	3,00 %
	- Silicone phénylée (huile)	5,00 %

- Préparation: On solubilise (ou dissous) l'Uniclear 80 grâce à l'octyldodécanol dans l'huile de parléam, à 100 °C, puis on ajout les pigments et les charges. On ajoute les cires, et les huiles préalablement fondues à 90 °C. L'ensemble est mélangé à l'aide d'une turbine défloculeuse (Raynerie) puis coulé dans des moules de rouge à lèvres.
- Le rouge à lèvres obtenu est brillant, non migrant et de bonne tenue. Ceci a été confirmé par un test sur un panel d'experts en comparaison avec un produit brillant de l'art antérieur Rouge Absolu de Lancôme. En effet, pour une brillance et un confort comparable, le rouge à lèvres de l'invention tient beaucoup mieux dans le temps et en particulier en ce qui concerne sa couleur. En outre, il a été jugé plus brillant qu'un produit longue tenue de l'art antérieur comme Rouge Magnetic et plus confortable.

### REVENDICATIONS

- Composition structurée contenant une phase grasse liquide, structurée par au moins un corps gras pâteux et au moins un polymère de masse moléculaire moyenne en poids allant de 1000 à 30 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et b) des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées ayant de 12 à 120 atomes de carbone, liées à ces motifs, les chaînes grasses représentant de 40 à 98 % du nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses, la phase grasse liquide, le corps gras pâteux et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable.
- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que les chaînes grasses représentent de 50 à 95 % du nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses.
  - 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les motifs à hétéroatome sont des amides.
- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les chaînes grasses pendantes sont liées directement à l'un au moins desdits hétéroatomes.
  - 5. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les chaînes grasses terminales sont liées au squelette par des groupes ester.
  - 6. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les chaînes grasses ont de 12 à 68 atomes de carbone.
- 7. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère est choisi parmi les polymères de formule (I) suivante et leurs mélanges :

35

40

45

25

dans laquelle n désigne un nombre de motifs amide tel que le nombre de groupes ester représente de 10 % à 50 % du nombre total des groupes ester et amide ;  $R^1$  est à chaque occurrence indépendamment un groupe alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone ;  $R^2$  représente à chaque occurrence indépendamment un groupe hydrocarboné en  $C_4$  à  $C_{42}$  à condition que 50 % des groupes  $R^2$  représentent un groupe hydrocarboné en  $C_{30}$  à  $C_{42}$  ;  $R^3$  représente à chaque occurrence indépendamment un groupe organique pourvus d'au moins 2 atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et optionnellement d'un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote ; et  $R^4$  représente à chaque occurrence indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{10}$  ou une liaison directe à  $R^3$  ou un autre  $R^4$  de sorte que l'atome d'azote auquel sont liés à la fois  $R^3$  et  $R^4$  fasse partie d'une structure hétérocyclique définie par  $R^4$ -N- $R^3$ , avec au moins 50 % des  $R^4$  représentant un atome d'hydrogène.

50

8. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que  $R^1$  est un groupe alkyle en  $C_{12}$  à  $C_{22}$  et de préférence en  $C_{16}$  à  $C_{22}$ .

- 9. Composition selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisée en ce que R² sont des groupes ayant de 30 à 42 atomes de carbone.
- 10. Composition selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisée en ce que R<sub>3</sub> est un
   groupe hydrocarboné en C<sub>2</sub> à C<sub>38</sub>.

10

20

25

35

50

- 11. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend, en outre, au moins un composé amphiphile liquide à température ambiante, de valeur de HLB inférieure à 12 et mieux inférieure à 8 et notamment allant de 1 à 7 et de préférence de 1 à 5.
- 12. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le composé amphiphile comprend une partie lipophile liée à une partie polaire, la partie lipophile comportant une chaîne carbonée ayant au moins 8 atomes de carbone, de préférence de 16 à 32 atomes de carbone et mieux de 18 à 28 atomes de carbone.
- 13. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la partie polaire est le reste d'un composé choisi parmi les alcools et les polyols ayant de 1 à 12 groupements hydroxyle, les polyoxyalkylènes comportant au moins 2 motifs oxyalkylénés et ayant de 0 à 20 motifs oxypropylénés et/ou de 0 à 20 motifs oxyéthylénés.
  - 14. Composition selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisée en ce que le composé amphiphile est choisi parmi les hydroxystéarates, les oléates, les isostéarates du glycérol, du sorbitan ou du méthylglucose, l'octyldodécanol.
  - 15. Composition selon l'une des revendications 11 à 14, caractérisée en ce que le composé amphiphile représente de 0,1 à 35 % du poids total de la composition.
- 16. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère représente de 0,5 à 80 % du poids total de la composition et mieux de 5 à 40 %.
  - 17. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase grasse contient une huile hydrocarbonée d'origine minérale ou synthétique.
  - 18. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase grasse contient une huile apolaire choisie parmi l'huile de parléam, le squalane et leurs mélanges.
- 19. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase grasse contient une silicone phénylée.
- 20. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase grasse liquide représente de 5 à 99 % du poids total de la composition et mieux de 20 à 75 %.
  - 21. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le corps gras pâteux présente une viscosité à 40°C de 0,1 à 40 Pa.s et/ou un point de fusion de 20 à 55°C et mieux une viscosité à 40°C de 0,5 à 25 Pa.s et/ou un point de fusion de 25 à 45°C.
  - 22. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le corps gras pâteux est choisi parmi les lanolines, les dérivés de lanoline ; les esters d'acides ou d'alcools gras, notamment ceux ayant 20 à 65 atomes de carbone ; le

propionate d'arachidyle ; le polylaurate de vinyle ; les esters du cholestérol comme les triglycérides d'origine végétale ; les polyesters visqueux, les corps gras pâteux siliconés comme les polydiméthylsiloxanes ayant des chaînes pendantes du type alkyle ou alcoxy ayant de 8 à 24 atomes de carbone et un point de fusion de 20 à 55°C, et leurs mélanges.

23. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le corps gras pâteux être présent à raison de 0,5 à 60% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 2-45% en poids et encore plus préférentiellement de 5-30% en poids.

10

25

30

35

- 24. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle constitue une composition de soin et/ou de traitement et/ou de maquillage des matières kératiniques.
- 15
  25. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient, en outre, au moins une matière colorante.
- 26. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la matière colorante est choisie parmi les colorants lipophiles, les colorants hydrophiles, les pigments, les nacres et leurs mélanges.
  - 27. Composition selon la revendication 25 ou 26 précédente, caractérisée en ce que la matière colorante est présente à raison de 0,01 à 50 % du poids total de la composition, de préférence de 5 à 25 %.
  - 28. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un additif choisi parmi l'eau, les antioxydants, les huiles essentielles, les conservateurs, les neutralisants, les dispersants, les polymères liposolubles, les charges, les parfums, les actifs cosmétiques ou dermatologiques, les cires et leurs mélanges.
    - 29. Composition selon l'une des revendications précédentes, comprenant au moins une cire.
    - 30. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme d'un gel rigide, notamment de stick anhydre.
- 31. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de mascara, d'eye liner, de fond de teint, de rouge à lèvres, de blush, de produit déodorant ou démaquillant, de produit de maquillage du corps, de fard à paupières ou à joues, de produit anti-cerne, de shampooing, d'après-shampooing, de protection solaire, de produit de soin du visage et du corps.
- 45 32. Procédé cosmétique de soin, de maquillage ou de traitement des matières kératiniques des êtres humains, comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition cosmétique conforme à l'une des revendications précédentes.
- 33. Utilisation d'une quantité suffisante d'au moins un corps gras pâteux et d'au moins un polymère de masse moléculaire moyenne en poids allant de 1000 à 30 000, comportant a) un squelette polymérique ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et b) des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées ayant de 12 à 120 atomes de carbone, liées à ces motifs, ces chaînes grasses représentant de 40 à 98 % du nombre total des motifs

- à hétéroatome et des chaînes grasses, dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable, pour conférer à ladite composition des propriétés de longue tenue.
- 34. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le polymère est un polyamide comportant des groupements terminaux à fonction ester comportant une chaîne hydrocarbonée ayant de 10 à 42 atomes de carbone.
- 35. Utilisation selon la revendication 33 ou 34, caractérisée en ce que le polymère est associé à un composé amphiphile liquide à température ambiante, de valeur de HLB inférieure à 12 et mieux inférieure à 8 et mieux encore allant de 1 à 7 et de préférence de 1 à 5.



# RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

2804017

N° d'enregistrement national

FA 582676 FR 0001004

DOC	UMENTS CONSIDÉRÉS COMM	E PERTINENTS	Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI	
Catégorie	Citation du document avec Indication, en ca des parties pertinentes	s de besoln,		a i divention par i niver	
X	WO 98 17243 A (UNION CAMP 30 avril 1998 (1998-04-30) * revendications 1,18,21,3 42,43,46,52,53 *		1-10, 24-35	A61K7/02 A61K7/027 A61K7/32	
A,D	WO 98 17705 A (UNION CAMP 30 avril 1998 (1998-04-30) * le document en entier *		1		
A	EP 0 820 764 A (L'OREAL) 28 janvier 1998 (1998-01-2 * le document en entier *	28)	1		
				DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)	
				A61K	
	Cate	dachèvement de la recherche 10 novembre 2000	) G11	Examinateur Kman, J-F	
X : pari Y : pari autr A : arri	CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES  Ilculièrement pertinent à lui seul  Ilculièrement pertinent en combinaison avec un  re document de la même catégorie  ère-plan technologique  ulgation non-écrite	T : théorie ou princ E : document de b à la date de déj de dépôt ou qu' D : cité dans la der L : cité pour d'autr	pe à la base de l'invention evet bénéficiant d'une date antérieure ôt et qui n'a été publié qu'à cette date à une date postérieure.		

## RECHERCHE INCOMPLÈTE FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE C

Numéro de la demande

FA 582676 FR 0001004

Certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche ou ont fait l'objet d'une recherche incomplète, à savoir:

Revendications ayant fait l'objet de recherches incomplètes: 1-35

#### Raison:

Les revendications 1 à 35 font référence à une entité polymérique "ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d' au moins un hétéroatome", la nature de l'hétéroatome n'étant pas davantage spécifiée dans les revendications. Or dans la description, p.3, lignes 16-19, il est explicitement dit que l'hétéroatome est à choisir entre les atomes de soufre, de phosphore et d'azote. Une ambiguïté est ainsi créée, l'objet de la revendication étant plus large et plus vague que ce qui est écrit dans la description. De plus la défintion du polymère écrite dans les revendications semble conduire à une infinité de choix possibles pour ce polymère. La recherche s'est donc limitée aux polymères dont l'unité répétitive comprend un hétéroatome choisi seulement parmi les atomes d'azote, de soufre et de phosphore, ceci en conformité avec la description.